



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Chimie.

Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.

Option : **Chimie appliquée.**

Présenté par :

MEFTAH Amina.

RAZALI Yamina.

THEME :

Synthèse de nouveaux matériaux à partir du recyclage des déchets plastiques.

Soutenu le : 19/06/2023

Devant le jury composé de :

Président : Pr A.BELHAKEM **Université de Mostaganem**

Examineur : Dr M.BELALIA **Université de Mostaganem**

Encadrant : Pr A.BELOUATEK **Université de Mostaganem**

Co-encadrant : Dr S.BOUABBACI **Université de Mostaganem**

Année Universitaire 2022-2023

Remerciement

A l'issue du cycle de notre formation,

nous tenons à remercier **Dieu** le tous puissant de nous avoir la santé, la volonté et la patience d'entamer et de terminer ce mémoire.

Nos remerciements le plus sincères vont à Monsieur **Pr BELOUATEK Aissa**, pour la qualité de son encadrement, leurs conseils précieux et leurs suivis qu'il nous prodigué durant tout notre travail.

Nos remerciements le plus profonds vont à la doctorante **S. BOUABBACI**, pour sa gentillesse, son aide, ses conseils enrichissants et ses encouragements.

Nos vifs remerciements vont aux membres du jury pour avoir accepté de juger notre présent travail.

En fin toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire, soit sincèrement remerciée et les enseignants qui ont participé à notre formation soient sincèrement remerciés.

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce modeste mémoire :

A mes chers parents, Boubekeur Meftah et Malika djedid source de vie, d'amour et d'affection,

qu'ils occupent une place immense dans mon cœur.

Papa, tu es une vraie école de la vie, je ne cesse d'apprendre tous les jours avec toi.

Maman, une femme aussi adorable que toi, je n'en connais pas, tu as toujours été là pour moi, et

à aucun moment tu n'as cessé de me couvrir de ta tendresse.

A mes frères Azzeddine et Abdelkader et mes sœurs Souad et Douaa sources de joie et de

bonheur, c'est grâce à vous je suis que je suis maintenant...que Dieu vous protège.

A tous ceux qui me sont chers.

A ma famille.

A ma binôme et mes chères amies.

A ma promo.

Sans oublier tous les professeurs que ce soit de primaire, de moyenne, de secondaire ou de

l'enseignement supérieur.

Amina Meftah.

Dédicace

À mes merveilleux parents, vous m'avez toujours soutenu dans mes rêves et aspirations, me rappelant constamment que je suis capable d'atteindre n'importe quel objectif que je me fixe. Votre amour incommensurable est un pilier fondamental dans ma vie.

À mes frères, votre présence joyeuse et votre encouragement constant ont nourri ma détermination et ma persévérance. C'est un honneur pour moi d'avoir chacun de vous à mes côtés.

À mon cher époux, tu es bien plus qu'un simple conjoint pour moi. Tu es mon soutien, mon meilleur ami et mon partenaire de vie. Je suis extrêmement reconnaissante d'avoir une personne aussi merveilleuse à mes côtés.

Et enfin, à ma sœur Amina, ma confidente et ma binôme dans cette aventure professionnelle. Ensemble, nous avons surmonté les défis, partagé les succès et créé des souvenirs inoubliables. Ce succès est le fruit de notre travail d'équipe et de notre solide amitié.

Amina Razali.

Résumé

Ces dernières années, les matériaux plastiques sont constamment critiqués et mis en lumière, non pas pour mettre en évidence les nombreux avantages de leur utilisation, mais pour souligner les effets négatifs croissants de la pollution plastique sur l'environnement à l'échelle mondiale. Cependant, il n'existe actuellement aucune stratégie mondiale soutenue par des preuves solides pour réduire la pollution résultant de l'utilisation du plastique. Il existe trois principales techniques utilisées pour traiter les déchets plastiques : le recyclage, l'incinération avec ou sans récupération d'énergie, et l'élimination en décharge. Cette étude se concentre sur la technique de recyclage, où nous travaillerons à la récupération des produits en recyclant des bouteilles en plastique. Nous nous sommes appuyés sur le recyclage chimique dans ce travail, qui consiste à récupérer les monomères eux-mêmes ou d'autres produits. Cette méthode de recyclage se fait selon cinq méthodes : hydrolyse, alcoolyse, glycolyse, aminolyse et hydro-alcoolyse. Nous avons particulièrement mis l'accent sur la méthode de hydro-alcoolyse en raison de ses performances élevées. Le meilleur protocole pour la récupération des monomères était la décomposition hydro-alcoolique utilisant l'hydroxyde de potassium. En revanche, nous avons constaté que seulement 10% des morceaux de bouteilles d'eau ont participé à la réaction chimique, ce qui signifie que ces bouteilles ne sont pas en polyéthylène téréphtalate pur. L'étude de la synthèse de nouveaux polymères, à partir des monomères récupérés, a donné des résultats encourageants.

Mots clés : recyclage de plastique , polyéthylène téréphtalate, recyclage chimique, monomère.

Abstract

In recent years, plastic materials have been constantly criticized and brought into focus, not to highlight the numerous advantages of their use, but to emphasize the growing negative effects of plastic waste pollution on the global environment. However, there is currently no globally supported strategy with strong evidence to reduce pollution resulting from plastic usage. There are three main techniques used to treat plastic waste: recycling, incineration with or without energy recovery, and landfill disposal. This study focuses on the recycling technique, where we will work on recovering products by recycling plastic bottles. We relied on chemical recycling in this work, which involves recovering the monomers themselves or other products. This recycling method is done through five approaches: hydrolysis, alcoholysis, glycolysis, aminolysis, and hydro-alcoholysis. We particularly emphasized the hydro-alcoholysis method due to its high performance. The best protocol for monomer recovery was alcoholysis decomposition using potassium hydroxide. However, we found that only 10% of the water bottle pieces participated in the chemical reaction, indicating that these bottles are not made of pure polyethylene terephthalate. A study on synthesizing new polymers from the recovered monomers yielded encouraging results.

Key words: plastic recycling, polyethylene terephthalate, chemical recycling, monomer.

ملخص

في السنوات الأخيرة، تتعرض المواد البلاستيكية باستمرار للانتقاد والتركيز، ليس لتسليط الضوء على المزايا المتعددة لاستخدام هذه المواد، بل للإشارة إلى الآثار السلبية المتنامية التي تسببها تلوث نفايات البلاستيك على البيئة على نطاق عالمي. ومع ذلك، لا يوجد حاليًا استراتيجية عالمية مدعومة بأدلة قوية للحد من التلوث الذي ينتج عن استخدام البلاستيك. هناك ثلاث تقنيات رئيسية تُستخدم لمعالجة نفايات البلاستيك، وهي : إعادة التدوير، والحرق مع أو بدون استرداد الطاقة، والتخلص في المكبات. تركز هذه الدراسة على تقنية إعادة التدوير، حيث سنعمل على استعادة المنتجات من خلال إعادة تدوير قارورات البلاستيك. لقد اعتمدنا في هذا العمل على إعادة التدوير الكيميائي، والذي يتضمن استعادة المونومرات نفسها أو منتجات أخرى. تتم هذه الطريقة من خلال خمس طرق: التحلل المائي، التحلل الكحولي، التحلل الجليكولي، التحلل الأميني والتحلل الكحولي المائي. ركزنا بشكل خاص على طريقة التحلل الكحولي المائي بسبب أدائها العالي. أفضل بروتوكول لاستعادة المونومرات كان التحلل الكحولي المائي باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم. ومع ذلك، لاحظنا أنه فقط 10% من قطع قارورات المياه شاركت في التفاعل الكيميائي، مما يعني أن هذه القارورات ليست من البولي إيثيلين تيرفتالات النقي. أظهرت دراسة تخليق البوليمرات الجديدة من المونومرات المستعادة نتائج مشجعة.

الكلمات المفتاحية : إعادة تدوير البلاستيك، البولي إيثيلين تيرفتالات، التدوير الكيميائي، المونومر.

Sommaire

Introduction générale	14
Chapitre I: Le recyclage.....	16
I.1 Introduction.....	16
I.2 Définition de déchet	16
I.3 Les types de déchets	16
I.4 Les plastiques (polymère).....	17
I.5 Le recyclage de plastique.....	17
I.6 L'intérêt de recyclage	18
I.7 Classification du recyclage des polymères	18
I.7.1 Recyclage primaire (déchets industriels de pré-consommation).....	18
I.7.2 Recyclage secondaire (mécanique).....	19
I.7.3 Recyclage tertiaire (chimique)	21
I.7.4 Recyclage quaternaire (énergique)	22
I.8 Les plastiques recyclables.....	24
Chapitre II: Le recyclage de PET.....	30
II.1 Introduction.....	30
II.2 Présentation du PET	31
II.3 Structure du PET	31
II.4 Synthèse de PET	31
II.5 Propriétés physiques du PET	33
II.5.1 Viscosité	33
II.5.2 Cristallisation	34
II.5.3 La dégradation.....	34
II.6 Recyclage et valorisation du PET	35
II.7 Le recyclage chimique de PET	36
II.8 Les procédés de recyclage chimique de PET.....	36
II.8.1 Procédé d'hydrolyse.....	36
II.8.2 Procédé de méthanolyse	37
II.8.3 Procédé de glycolyse	38
II.8.4 Procédé d'aminolyse	38

Chapitre III: Matériels et méthodes.....	40
III.1 Matières Utilisées.....	40
III.1.1 Produits.....	40
III.1.2 Matériels.....	40
III.1.3 Appareillage.....	41
III.2 La bouteille d'eau.....	41
III.3 Préparation de la bouteille en PET.....	42
III.4 . Synthèse de produit.....	43
III.4.1 Protocole en général.....	43
III.4.2 Les protocoles employés.....	44
III.4.3 Test de solubilité.....	49
III.4.4 Purification de produit.....	50
III.5 Caractérisation de produit.....	51
III.5.1 Spectroscopie infrarouge.....	51
III.5.2 Principes de la spectroscopie infra- rouge.....	52
III.5.3 Préparation d'un échantillon IR.....	52
III.6 Synthèse d'un matériau.....	53
III.6.1 Mode opératoire 1.....	53
III.6.2 Mode opératoire 2.....	53
Chapitre IV: Résultats et discussion.....	56
IV.1 . Récupération de monomère.....	56
IV.1.1 Rendement de la réaction.....	56
IV.1.2 Résultats de caractérisation IR.....	58
IV.2 . Résultats de la synthèse d'un polymère.....	63
Conclusion générale.....	65
Référence bibliographie.....	67

Liste des tableaux

Tableau 1. Description des codes de recyclage[15].	24
Tableau 2. Propriétés mécaniques de PET.....	33
Tableau 3. Indice de viscosité correspond à différentes applications de PET.	34
Tableau 4. Caractérisation des bouteilles choisis.....	43
Tableau 5. Les protocoles expérimentales.....	45
Tableau 6. Résultats de test de solubilité.....	50
Tableau 7. Résultats de manipulation.....	56
Tableau 8. Résultats de synthèse de polymère.....	63

Liste des figures

Figure 1. Déchets recyclés.	17
Figure 2. Classification de recyclage.....	19
Figure 3. Schéma simplifié du traitement de déchets en vue du recyclage mécanique [9].	20
Figure 4. Le recyclage mécanique des plastiques.	21
Figure 5. Le recyclage chimique et mécanique.....	22
Figure 6. Recyclage énergétique.....	24
Figure 7. Structure chimique du motif monomère du PET.....	31
Figure 8. Etape de transestérification.	32
Figure 9. Polymérisation du PET par polycondensation.	32
Figure 10. Dégradation thermo-oxydative du PET[25].....	35
Figure 11. Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu neutre et acide[26].	35
Figure 12. Le code de recyclage de PET.	36
Figure 13. Les bouteilles d'eau.....	42
Figure 14. Schéma descriptive des protocoles.	45
Figure 15. Montage de la réaction.....	47
Figure 16. Récupération de filtrat.....	48
Figure 17. Le PET qui n'aurait pas réagit.	48
Figure 18. Précipitation de produit.....	48
Figure 19. Filtration de produit.	48
Figure 20. Produits récupérés.....	49
Figure 21. Test de solubilité.....	50
Figure 22. Filtration de produit.	51
Figure 23. Spectroscopie infrarouge IR.....	52
Figure 24. Montage à reflux.....	54

Figure 25. Les morceaux des bouteilles avant la réaction.	58
Figure 26. Les morceaux des bouteilles après la réaction.	58
Figure 27. Spectre théorique de PET.....	59
Figure 28. Résultats de caractérisation IR de produit.....	59
Figure 29. Premier partie de spectre IR de produit.	60
Figure 30. Deuxième partie de spectre IR de produit.....	61
Figure 31. Troisième partie de spectre IR de produit.	62
Figure 32. Quatrième partie de spectre IR de produit.	62

Liste des abréviations

PET, PETE : Polyéthylène téréphtalate.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PEBD : Polyéthylène basse densité

PP : PolyPropylène.

PE : Polyéthylène.

PS : Polystyrène.

PVC : Chlorure de polyvinyle.

PA : Polyamide.

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène.

POM : Polyoxyméthylène.

PC : Polycarbonate.

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

KOH : Hydroxyde de potassium.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

KBr : Bromure de potassium.

DMT : Diméthyle téréphtalate.

MEG : Monoéthylène glycol.

EG : Ethylène glycol.

Introduction générale

La pollution plastique est devenue l'un des problèmes environnementaux les plus pressants, car la production croissante de produits plastiques jetables submerge la capacité du monde à y faire face. La pollution plastique est particulièrement visible dans les pays en développement d'Asie et d'Afrique, où les systèmes de collecte des déchets sont souvent inefficaces ou inexistantes. Cependant, les pays développés, notamment ceux ayant des taux de recyclage faibles, rencontrent également des difficultés à collecter correctement les plastiques abandonnés. Les déchets plastiques sont devenus si omniprésents qu'ils ont incité à des efforts visant à rédiger un traité mondial négocié par les Nations Unies.

En chiffres, la production a augmenté de manière exponentielle, passant de 2,3 millions de tonnes en 1950 à 448 millions de tonnes en 2015. On estime que la production doublera d'ici 2050.

Chaque année, environ 8 millions de tonnes de déchets plastiques s'échappent des nations côtières et se retrouvent dans les océans. Cela équivaut à déposer cinq sacs poubelles remplis de déchets sur chaque pied de littoral à travers le monde.

En plus les plastiques contiennent souvent des additifs qui les rendent plus résistants, flexibles et durables. Cependant, bon nombre de ces additifs peuvent prolonger la durée de vie des produits lorsqu'ils deviennent des déchets, certains estimant qu'il faut au moins 400 ans pour qu'ils se décomposent en petits morceaux [1].

Le recyclage des plastiques offre plusieurs avantages importants. Tout d'abord, il contribue à réduire la quantité de déchets plastiques qui se retrouvent dans les décharges et les océans. En recyclant les plastiques, on préserve les écosystèmes naturels et on diminue les risques pour la

faune marine et les habitats côtiers. En évitant la production de nouvelles matières plastiques, le recyclage permet également de préserver les ressources naturelles et de réduire la dépendance aux matières premières vierges, comme le pétrole.

De plus, le recyclage des plastiques joue un rôle essentiel dans la transition vers une économie circulaire. Il favorise la réintégration des déchets plastiques dans le cycle de production, où ils sont considérés comme des ressources précieuses plutôt que comme des déchets. Cela encourage l'innovation dans la conception de produits éco-responsables et favorise le développement de solutions durables. De plus, le secteur de la gestion des déchets et de l'industrie du recyclage offre des opportunités d'emploi et contribue au développement économique durable. Cela été le point de départ de cette recherche scientifique, qui consiste à essayer de récupérer les produits en recyclant les bouteilles d'eau et en produisant un nouveau produit à partir de quelque chose qui est jeté. Notre objectif est de réduire la pollution en plastique et de la limiter, ainsi que de protéger notre environnement. Nous diviserons notre recherche en deux parties.

La première partie théorique, nous présentons un aperçu sur les déchets plastiques et ceux qui peuvent être recyclés. Nous aborderons également les différentes méthodes de recyclage du plastique.

La deuxième partie est consacrée à la concrétisation de notre objectif, en utilisant des travaux et des protocoles de laboratoire, qui est la récupération du monomère adéquat utilisé dans la synthèse des produits industriels et de réduire la pollution.

Chapitre I: Le recyclage.

I.1 Introduction

Le recyclage est devenu au fil des ans une nécessité écologique et un enjeu économique important, parce que l'utilisation actuelle d'emballage alimentaire (entre autres) est en constante augmentation et qu'elle engendre la production d'une grande diversité de déchets. L'emballage de demain sera vraisemblablement un emballage écologique constitué de matériaux recyclés ou de matériaux issus de ressources renouvelables et/ou biodégradables/composés stables. L'intérêt de développer les procédés de transformation de matériaux de grande consommation comme les bouteilles alimentaires est grand, puisque cela permettra de pallier aux problèmes environnementaux de stockage des déchets et contribuera à augmenter de façon sensible la durée de vie du matériau [2].

I.2 Définition de déchet

Tout objet qui doit être jeté car il est cassé, usé, contaminé, ou abîmé d'une manière ou d'une autre, pour certains, sera qualifié de déchet, mais ne sera pas nécessairement considéré comme tel par les autres.

I.3 Les types de déchets

Déchets liquides : (huile, boue liquide, eau de lavage, produits de nettoyage usagés et eau sale rejetée).

Déchets organiques : Les déchets organiques désignent les aliments impropres, les déchets verts, les résidus de production agricole et agro-alimentaire.

Déchets dangereux : Les déchets dangereux comprennent les substances inflammables, corrosives, toxiques et réactives.

Chapitre I : Le recyclage.

Déchets solides inorganiques : verre et céramique, vieux papiers, métaux et canettes, déchets plastiques.

Déchets plastiques : Les déchets plastiques désignent l'ensemble des contenants, bouteilles, résidus de fabrication de contenants plastiques, emballages de palettes retrouvés dans les entreprises et les ménages. La figure 1 donne les différents déchets recyclés.



Figure 1. Déchets recyclés.

I.4 Les plastiques (polymère)

Toutes les matières plastiques sont formées de polymères à longue chaîne, de masse moléculaire très élevée, généralement mesurée en centaines de milliers de kilodaltons [3]. Les premiers polymères synthétiques ont été produits au début du XXe siècle, conduisant à la production de produits en plastique tels que la bakélite et le nylon (nom commercial de polyamides). Depuis, la science des polymères a progressé vers une meilleure compréhension mécanistique des relations entre la structure, la morphologie et le comportement mécanique et physique des polymères. Cela a conduit à la production de divers plastiques aux propriétés physiques et chimiques très variées.

I.5 Le recyclage de plastique

Le recyclage du plastique est un processus qui consiste à convertir des déchets plastiques en matériaux utiles. Ce processus comprend la collecte des plastiques recyclables, leur tri selon

Chapitre I : Le recyclage.

leurs polymères respectifs, puis leur fusion en granulés pouvant être utilisés pour fabriquer des articles tels que des gobelets en plastique, des chaises, des tables et des sacs en polyéthylène. Le recyclage des plastiques a été fait depuis les années 1970. La pratique est encouragée pour protéger l'environnement [4].

I.6 L'intérêt de recyclage

Le recyclage a des avantages environnementaux indiscutables. Premièrement, il économise les matières premières et préserve ainsi les ressources naturelles de notre planète. Il réduit également le volume et le poids du bac à litière, limitant ainsi les risques de contamination de l'air, de l'eau et du sol [5].

I.7 Classification du recyclage des polymères

Le recyclage des polymères peut être classé en quatre catégories : recyclage primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire.

I.7.1 Recyclage primaire (déchets industriels de pré-consommation)

C'est le recyclage de déchets d'un seul type, propres et non contaminés, qui reste le plus populaire, car il est simple et peu coûteux, en particulier lorsqu'il est effectué "en usine" et alimenté par des déchets dont l'historique est contrôlé [6]. La ferraille ou les déchets recyclés sont soit mélangés à des matériaux vierges pour assurer la qualité du produit, soit utilisés comme matériaux de seconde qualité [7]. Le recyclage primaire des déchets industriels produits lors de la fabrication d'articles en contact avec des denrées alimentaires ne devrait pas présenter de risque pour le consommateur (figure 2).

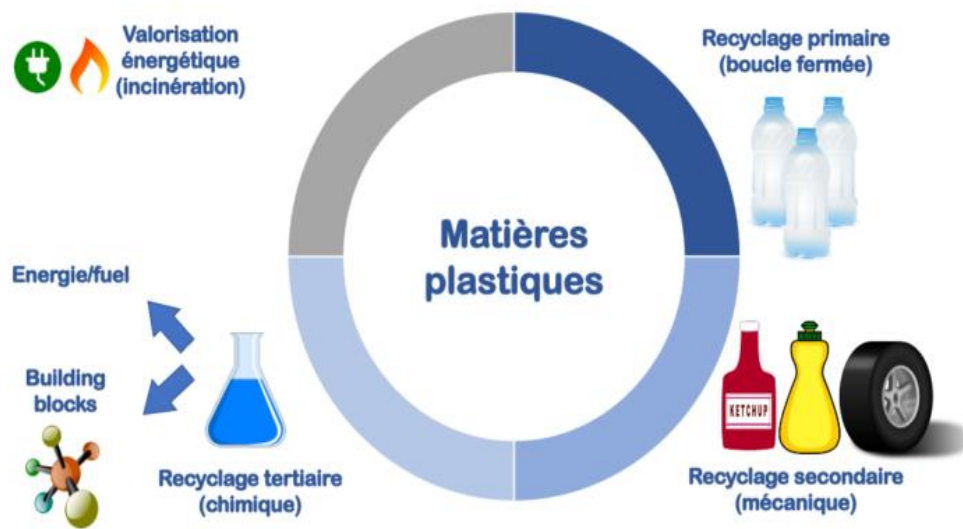


Figure 2. Classification de recyclage.

I.7.2 Recyclage secondaire (mécanique)

La méthode consiste à convertir les déchets plastiques en polymères sous forme de matières premières secondaires ou en produits par divers procédés mécaniques. Le processus implique généralement la collecte, le tri, le lavage et le broyage du matériau (figure 3).

Cependant, ces étapes peuvent être effectuées plusieurs fois ou dans un ordre différent selon la source et la composition des déchets [8].

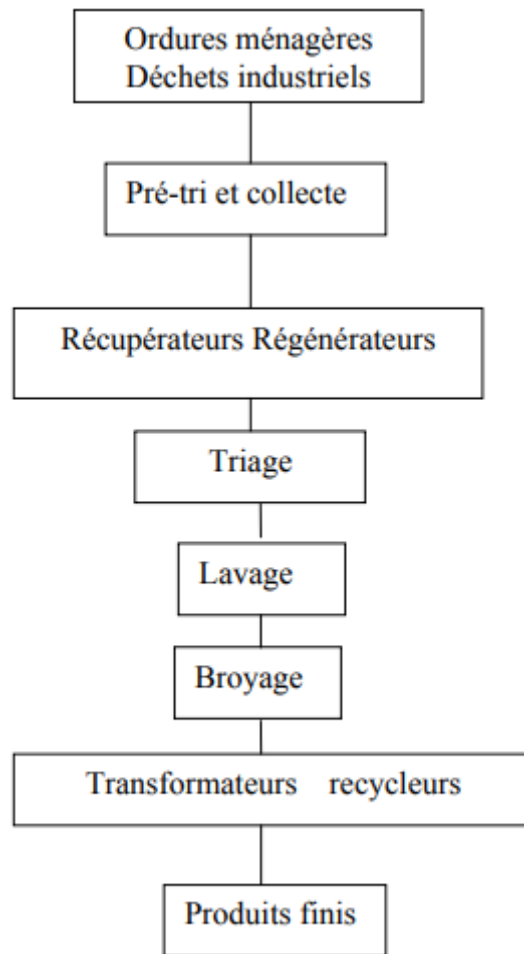


Figure 3. Schéma simplifié du traitement de déchets en vue du recyclage mécanique [9].

La particularité de cette méthode est qu'elle ne modifie pas la structure chimique du matériau. Le recyclat ainsi obtenu peut être retraité en de nouveaux produits plastiques (figure 4). En principe, tous les types de thermoplastiques peuvent être recyclés par cette méthode avec peu ou pas de perte de qualité [10].

Cependant, à l'issue du recyclage mécanique, la matière plastique obtenue peut parfois être considérée comme « dégradée » par rapport aux polymères vierges équivalents. Il s'agit d'une conséquence relative au procédé de production des objets plastiques mais aussi liée à la méthode de régénération en elle-même.

Chapitre I : Le recyclage.

Il s'agit d'un résultat lié au processus de production des produits en plastique, mais également lié à la méthode de recyclage elle-même. On distingue alors le recyclage d'un déchet en boucle fermée ou en boucle ouverte. Le recyclage en boucle fermée signifie que le matériau recyclé est utilisé pour produire le même type d'objet dont il provient. Le recyclage en boucle ouverte, quant à lui, signifie que les matériaux recyclés sont utilisés directement pour produire des produits à moindre valeur ajoutée. De plus, le recyclage mécanique des matières plastiques n'est pas possible indéfiniment, car cette méthode expose le plastique à des températures élevées qui accélèrent son vieillissement [11].

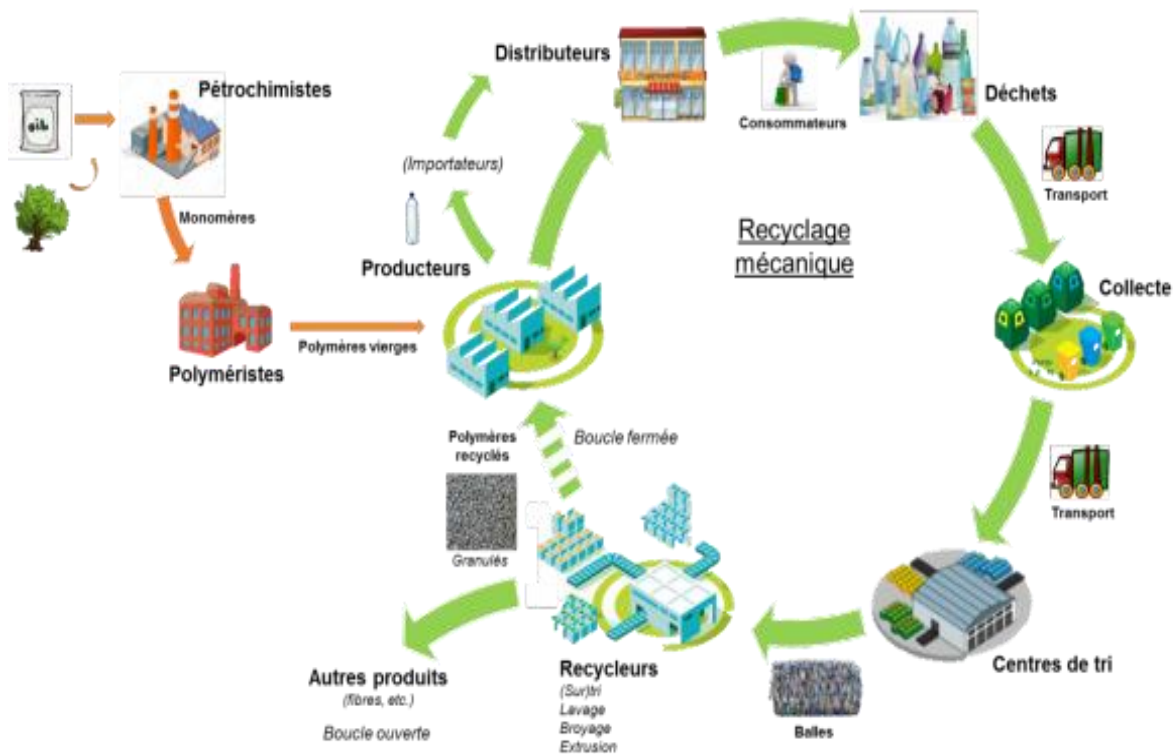


Figure 4. Recyclage mécanique des plastiques.

I.7.3 Recyclage tertiaire (chimique)

Les plastiques sont la catégorie de matériaux qui subit la plus forte pression pour augmenter les taux de recyclage. Dans ce cas, il est nécessaire de développer des alternatives au recyclage mécanique (les plus courantes) qui ne répondent pas à tous les besoins. Le

Chapitre I : Le recyclage.

recyclage chimique vise à récupérer les monomères eux-mêmes, qui sont les éléments constitutifs des plastiques [12]. Les procédés qui restent prioritaires sont ceux qui permettent la restitution des monomères ou la purification des polymères par dissolution (figure 5).

Etant donné le stade de développement actuel des technologies de recyclage chimique, les polymères effectivement traités sont : PEHD, PEBD, PP, PS, PVC, ABS, PET, PA, POM, PC, PMMA. Dans ces quelques cas, le recyclage chimique se présente aujourd'hui comme une alternative intéressante au recyclage mécanique. Bien que plus coûteux, il permet de recycler des polymères de meilleure qualité, dont les propriétés sont comparables à celles des matériaux vierges [13].

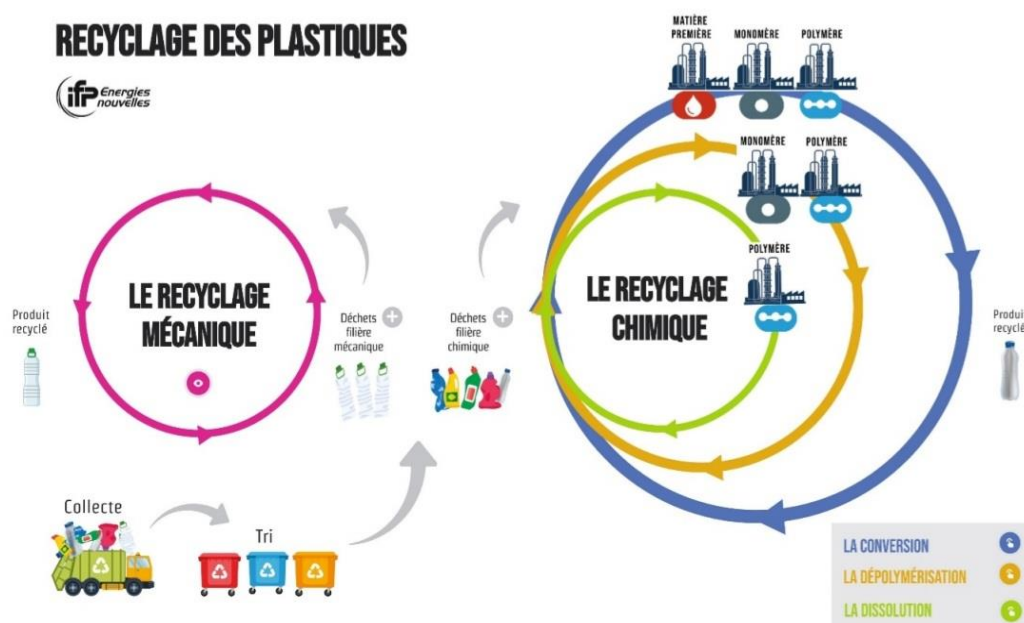


Figure 5. Recyclage chimique et mécanique.

I.7.4 Recyclage quaternaire (énergique)

Le contenu énergétique des déchets plastiques peut être récupéré par incinération. Lorsque la collecte, le tri et la séparation des déchets plastiques sont difficiles ou économiquement non viables, ou que les déchets sont toxiques et dangereux à manipuler, la meilleure option de gestion des déchets est l'incinération pour récupérer l'énergie chimique stockée dans les

Chapitre I : Le recyclage.

déchets plastiques sous forme d'énergie thermique. Cette opération est réalisée dans des réacteurs spéciaux appelés incinérateurs, qui brûlent les déchets en présence d'air de manière contrôlée afin de convertir les hydrocarbures du plastique en dioxyde de carbone et en eau. La chaleur produite par la combustion des plastiques dans les déchets sous forme de vapeur surchauffée peut être utilisée pour produire de l'électricité à l'aide de turbines, et la chaleur résiduelle du flux de déchets pour chauffer les bâtiments résidentiels et industriels (figure 6). Les résidus de fusion de l'incinérateur ne présentent aucun risque de toxicité et peuvent être mis en décharge.

Bien que les polymères soient en fait économes en énergie, cette approche a été largement critiquée comme inacceptable pour l'environnement en raison des risques pour la santé associés aux substances toxiques en suspension dans l'air, telles que les dioxines (dans le cas des polymères chlorés). Il faut admettre qu'il est impossible d'atteindre le zéro émission en incinérant les déchets plastiques. Outre les méthodes évoquées ci-dessus, la réutilisation directe des matières plastiques peut également être considérée comme une technique de recyclage "sans ordre" [14]. Le remplissage et la réutilisation des bouteilles en PET sont des pratiques courantes dans de nombreux pays. Cependant, des précautions supplémentaires doivent être prises car les bouteilles en plastique se gâtent plus facilement que les bouteilles en verre.

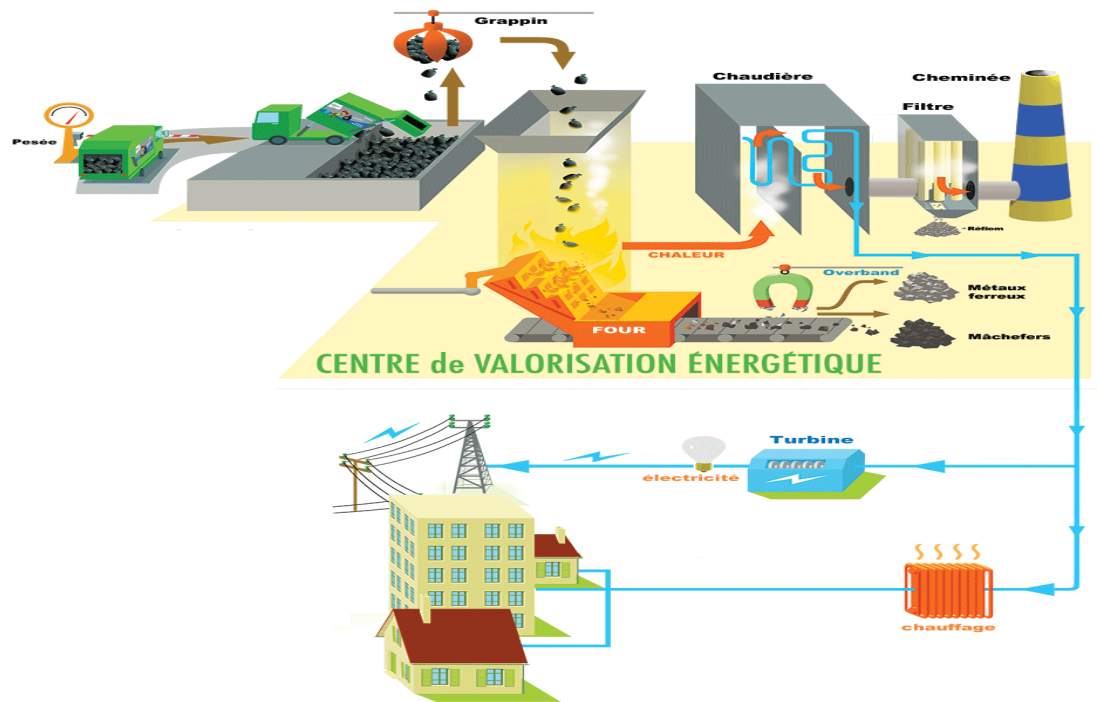


Figure 6. Recyclage énergétique.

I.8 Les plastiques recyclables

Il existe 7 types de plastiques recyclables, ils ont résumé dans le tableau ci-dessous :



Tableau 1. Description des codes de recyclage [15].

Codes	Description	Propriétés	Applications	Produits recyclés
-------	-------------	------------	--------------	-------------------

Chapitre I : Le recyclage.

<p>PET</p>	<p>Polyéthylène téréphtalate (PET, PETE).</p> <p>Le PET est transparent, résistant et possède des bonnes propriétés de barrière au gaz et à l'humidité. Il est couramment utilisé dans les bouteilles de boissons non alcoolisées et dans de nombreux produits d'injection.</p> <p>D'autres applications comprennent le cerclage et les contenants alimentaires et non alimentaires.</p> <p>Les flocons et granulés de PET nettoyés et recyclés sont très demandés pour la filature de fibres destinées à la fabrication de fils de moquette, la production de fibres de rembourrage et de géotextiles.</p> <p>Surnom : Polyester.</p>	<p>Clarté, résistance, ténacité, barrière contre les gaz et l'humidité, résistance à la chaleur.</p>	<p>Boissons non alcoolisées en plastique, eau, boissons sportives, rince-bouche, le ketchup et la vinaigrette salade.</p> <p>Beurre de cacahuète, cornichons, pots de gelée et confiture.</p> <p>Films à cuire et aliments préparés au four.</p>	<p>Fibres, sacs fourre-tout, vêtements, films et feuilles, les contenants alimentaires, tapis, cerclage, molleton vêtements, bagages et bouteilles.</p>
------------	--	--	--	---



Chapitre I : Le recyclage.

	<p>Polyéthylène haute densité (PEHD).</p> <p>Le PEHD est utilisé pour fabriquer des bouteilles pour lait, les jus, l'eau et les produits de lessive. Les bouteilles non pigmentées sont translucides, ont de bonnes propriétés et une bonne rigidité, et conviennent bien à l'emballage de produits pour l'emballage de produits à courte durée de conservation, comme le lait. Parce que le HDPE présente une bonne résistance chimique, il est utilisé pour l'emballage de nombreux produits chimiques ménagers et industriels comme les détergents et l'eau de Javel.</p> <p>Les bouteilles en PEHD pigmenté ont une meilleure résistance à la fissuration sous contrainte que les bouteilles HDPE non pigmentées.</p>	<p>Rigidité, résistance, ténacité, résistance aux produits chimiques et à l'humidité, perméabilité au gaz, facilité de traitement, et la facilité de formation.</p>	<p>Les bouteilles de lait, eau, jus, cosmétiques, shampoing, vaisselle et de la lessive ; pots de yaourt et de margarine ; les doublures de boîtes de céréales, sacs d'épicerie, et sacs de poubelle.</p>	<p>Les bouteilles de lessive liquide, détergent liquide, shampoing, conditionneur et d'huile de moteur ; tuyaux, seaux, caisses, pots de fleurs, bordures de jardin, films et feuilles, bancs, niches pour chiens, bois plastique, dalles de sol, tables de pique-nique, clôtures.</p>
	<p>Vinyle (chlorure de polyvinyle ou PVC):</p>	<p>Polyvalence, clarté, facilité</p>	<p>Emballages alimentaires et</p>	<p>Emballages, classeurs à feuilles</p>



Chapitre I : Le recyclage.

	<p>Outre ses propriétés physiques stables, le PVC présente une excellente résistance chimique, une bonne résistance aux intempéries, des caractéristiques d'écoulement et des propriétés électriques stables.</p> <p>La gamme variée de produits en vinyle peut être divisé en matériaux rigides et souples. Les bouteilles et les feuilles d'emballage sont les principaux marchés des matériaux rigides, mais le vinyle est également largement utilisé dans le secteur de la construction pour des applications telles que les tuyaux et les raccords, les bardages et les fenêtres.</p> <p>Le vinyle souple est utilisé dans l'isolation des fils et des câbles, les films et les feuilles, les revêtements de sol, les matériaux synthétiques, les poches de sang</p>	<p>de mélange, résistance, ténacité, résistance à la graisse, à l'huile et aux produits chimiques.</p>	<p>non alimentaires, tubes médicaux, isolation de fils et de câbles, films et feuilles, les produits de construction tels que tuyaux, raccords, bardage, carreaux de sol, les supports de moquette et les fenêtres...</p>	<p>mobiles, terrasses, lambris, gouttières, bavettes, films et feuilles, carreaux de sol et tapis, revêtements de sol souples, cassettes, boîtiers électriques, câbles, cônes de signalisation, tuyaux d'arrosage, plinthes de maison mobile.</p>
--	--	--	---	---

Chapitre I : Le recyclage.

	les tubes médicaux et bien d'autres applications.			
	<p>Polyéthylène basse densité (LDPE), utilisé principalement dans les applications de film en raison de sa résistance, de sa flexibilité et de sa relative transparence, ce qui le rend populaire pour une utilisation dans des applications où le thermo scellage est nécessaire.</p> <p>Le PEBD est également utilisé pour fabriquer certains couvercles et bouteilles flexibles, ainsi les applications de fils et de câbles.</p>	<p>facilité de traitement, résistance, ténacité, la flexibilité, la facilité de scellage, barrière contre l'humidité.</p>	<p>le nettoyage à sec, sacs pour le pain et les congelés, compressibles.</p> <p>Bouteilles de miel, moutarde.</p>	<p>Expédition enveloppes, poubelles, carreaux de sol, meubles, films et feuilles, panneaux, poubelles.</p>
	<p>Polypropylène (PP).</p> <p>Le polypropylène a une bonne résistance chimique, est solide et a un point de fusion élevé, ce qui le rend idéal pour les liquides remplis à chaud.</p> <p>LE PP est utilisé dans les emballages souples et rigides, aux fibres et aux grandes pièces moulées pour l'automobile et les produits de</p>	<p>Résistance, ténacité, résistance à la chaleur, aux produits chimiques, graisses et huile, polyvalent, barrière contre l'humidité.</p>	<p>Bouteilles de ketchup, pots de yaourt et de margarine, bouteilles de médicaments.</p>	<p>Boîtiers de batterie automobile, feux de signalisation, câbles de batterie, balais, brosses, grattoirs à glace, entonnoirs d'huile, supports à vélos, râpeaux, bacs, palettes, bâches, plateaux.</p>

Chapitre I : Le recyclage.

	consommation.			
	<p>Polystyrène (PS).</p> <p>Le polystyrène est un plastique polyvalent qui peut être rigide ou expansé. Le polystyrène à usage général est transparent, dur et cassant. Il a un point de fusion relativement bas. Il est utilisé dans les emballages de protection, les conteneurs, les couvercles, les gobelets, bouteilles et plateaux.</p>	<p>Polyvalence, isolation, clarté, facile à former.</p>	<p>Pochettes de disque compacts, les applications de restauration, les barquettes de viande, les boîtes d'œufs, les bouteilles d'aspirine, les gobelets, les assiettes.</p>	<p>Thermomètres, plaques d'interrupteurs, isolation thermique, boîtes à œufs, plateaux de bureau, règles, mousse d'emballage, mousse assiettes, tasses, ustensiles</p>
	<p>Autres. L'utilisation de ce code indique que l'emballage est fabriqué avec une résine autre que les six énumérées ci-dessus, ou qu'il est constitué de plus d'une résine énumérées ci-dessus, et qu'il est utilisé dans une combinaison multicouches.</p>	<p>En fonction de la résine ou de la combinaison de résines.</p>	<p>Trois et cinq gallons réutilisables, du jus d'agrumes et de bouteilles de ketchup.</p>	<p>Bouteilles en plastique bois d'œuvre en plastique.</p>

Chapitre II: Le recyclage de PET.

II.1 Introduction

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère semi-cristallin surtout connu pour son utilisation dans la fabrication de bouteilles de consommation. Ce qui le rend intéressant, c'est qu'il possède de bonnes propriétés mécaniques et chimiques. Le recyclage de tels matériaux par transformation à l'état fondu a fait l'objet de nombreuses études pour limiter les processus de dégradation qui conduisent à la perte des propriétés macroscopiques du polymère. Malgré l'intérêt porté à ce matériau, sa reconversion dans le domaine de l'emballage alimentaire est encore très limitée, car ses performances après mise en œuvre ne sont pas satisfaisantes pour de telles applications, et les réglementations pour la production d'emballages alimentaires sont très strictes, notamment pour la sécurité sanitaire. Par exemple, la migration des contaminants due à la dégradation des matériaux peut affecter la qualité des aliments emballés [2]. C'est pourquoi d'autres voies de valorisation du PET issu des décharges, notamment sous forme de fibres, émergent. L'Algérie est en retard dans le recyclage des déchets. Dans les données, seuls 5 % des 13,5 millions de tonnes de déchets générés chaque année sont recyclés, principalement pour récupérer des plastiques, alors que 60 % peuvent être recyclés [16]. Notre pays a mis en place une stratégie de préservation de l'environnement au début des années 2000, soutenue par une batterie de lois et de mesures coercitives. Mais, sur le terrain ces mesures tardent à prendre forme. A cet effet, nous voulons, en tant qu'universitaires, contribuer à la prise de conscience et le changement des cultures concernant la protection de l'environnement. Dans la présente étude, nous voulons développer des matériaux à base de polyéthylène téréphtalate issus du recyclage chimique de bouteille en polyéthylène téréphtalate (PET) (l'un des plus grandes sources de déchets plastiques).

Chapitre II : Le recyclage de PET.

II.2 Présentation du PET

Le PET est un polymère de grande diffusion utilisé dans de nombreuses applications. La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité [17-18].

II.3 Structure du PET

PET est l'abréviation de poly (éthylène téréphtalate), nom d'un composé chimique produit en combinant de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique.

Le PET est un polyester aromatique dont la formule développée est la suivante (figure 7) :

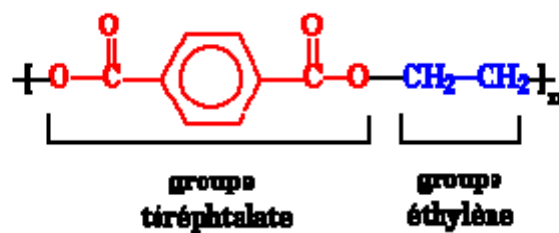


Figure 7. Structure chimique du motif monomère du PET.

Le PET fut développé en 1941. Même s'il fut originellement créé pour la production de fibres, le PET a commencé à être utilisé pour les emballages en 1960, puis, en 1970 il a été utilisé pour la production de bouteilles [19].

II.4 Synthèse de PET

La première étape de synthèse du PET est une transestérification du diméthyle téréphtalate (DMT) et de l'éthylène glycol (EG) à haute température. Cette réaction consiste à échanger le groupe – OR de l'ester et le groupe –OR' de l'alcool. L'étape de transestérification dans la synthèse du PET est écrite ci-dessous dans (figure 8)[20] :

Chapitre II : Le recyclage de PET.

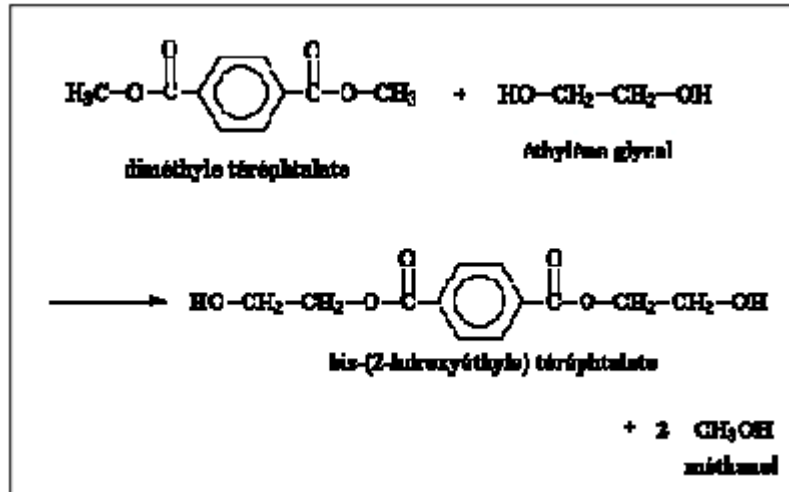


Figure 8. Etape de transestérification.

Le méthanol est ensuite éliminé en chauffant à 210°C, puis on chauffe à 270°C afin d'amorcer la réaction de condensation du bis-(2-hydroxyethyl)téraphtalate et ainsi former le polyéthylène téraphtalate (figure 9) :

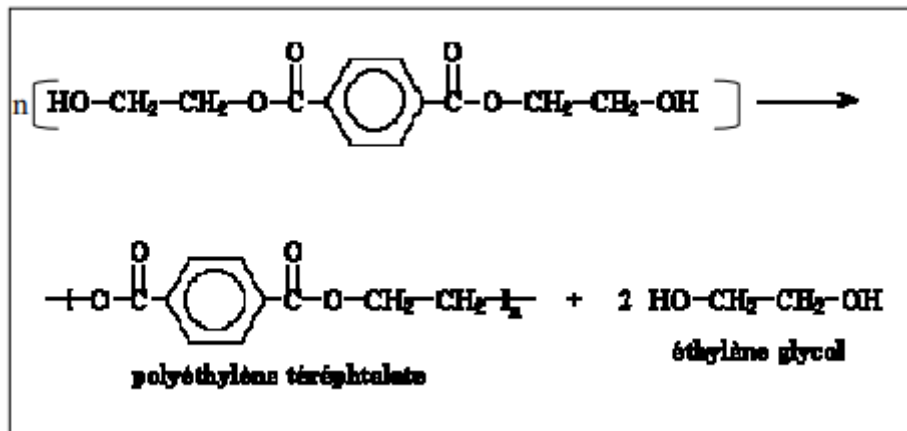


Figure 9. Polymérisation du PET par polycondensation.

Le PET est essentiellement utilisé sous forme de fibres ou de polyester étiré pour la production de bouteilles plastiques.

Le PET peut aussi être obtenu à partir de l'acide téréphthalique et de l'EG par estérification directe.

Chapitre II : Le recyclage de PET.

II.5 Propriétés physiques du PET

Grâce à cet assemblage de 2 molécules différentes, le PET possède des caractéristiques spécifiques [21]:

- Transparence.
- Brillance.
- Résistance aux chocs, à la pression, aux gaz, et à la traction.

Le PET est un polymère technique, il possède des propriétés mécaniques intéressantes qui sont résumées dans le tableau(2) [22].

Tableau 2. Propriétés mécaniques de PET.

Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Elongation maximale (%)	Résistance au choc entaillée (Jm^{-1})
1700-2000	50	180	90

De plus, ses propriétés de perméabilité, son faible taux d'absorption d'eau et sa forte résistance chimique sont souvent mises à profit.

Sa température de transition vitreuse et sa température de fusion se situent respectivement autour de 80°C et autour de 260°C.

II.5.1 Viscosité

Une des propriétés importante du PET est sa viscosité intrinsèque. Elle dépend de la longueur des chaînes de polymère. Plus les chaînes sont longues, plus le matériau est dur et donc sa viscosité augmente. Selon sa viscosité, le PET ne va pas être utilisé dans le même domaine comme le tableau 3 le montre.

Chapitre II : Le recyclage de PET.

Tableau 3. Indice de viscosité correspond à différentes applications de PET.

Application	Indice de viscosité (ml/g)
Fibres	55-68
Films	57-66
Bouteilles	72-85
Fils industriels	80-90

II.5.2 Cristallisation

La cristallisation du PET est un autre facteur qui a son importance pour la fabrication de fibre. La température de cristallisation du PET est variable (160 – 180°C) et peut dépendre de certains facteurs [23]. Li a montré par exemple, que la température de cristallisation augmentait si le PET est branché, en comparaison avec un PET linéaire, et peut alors atteindre 190°C.

II.5.3 La dégradation

La dégradation thermique du PET est supposée se produire à travers la rupture des chaînes macromoléculaires conduisant à des oligomères cycliques pouvant aller jusqu'à une taille de trois unités et à une scission de chaîne, conduisant à l'ester de vinyle et des groupements carboxyliques de bout de chaîne [24].

II.5.3.1 Dégradation thermo-oxydatives

Les réactions de dégradation thermo-oxydatives sont en outre compliquées par la participation de l'oxygène (figure 10). Cette dégradation est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorceurs (les hydro peroxydes).

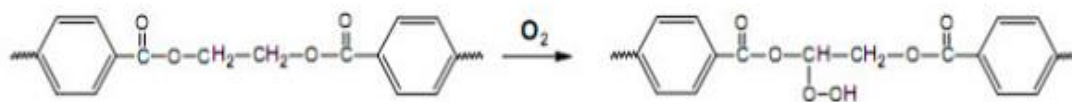


Figure 10. Dégradation thermo-oxydative du PET[25].

II.5.3.2 Dégradation hydrolytique

La présence d'eau dans la matrice PET lors de sa mise en œuvre peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes, et de ce fait, entraîner une chute plus ou moins importante de leur propriétés et donc de leur durée de vie. Elles se caractérisent par un processus réversible (hydrolyse/polycondensation) de coupures de chaînes et par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools (figure 11).

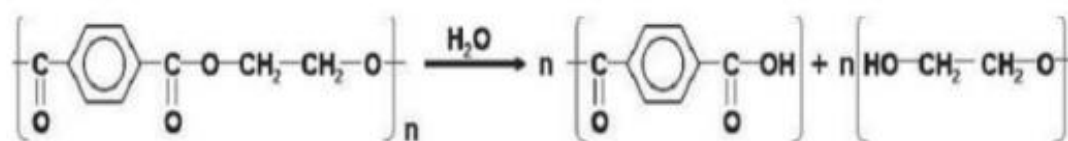


Figure 11. Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu neutre et acide[26].

II.6 Recyclage et valorisation du PET

La valorisation des matières plastiques est devenue un enjeu à la fois écologique, puisque le volume des déchets, produits par an et par habitant dans les pays développés, n'a cessé d'augmenter au cours de ces dernières années, créant une véritable problématique écologique par la pollution de l'air et des sols[27], elle est aussi un enjeu industriel et économique important puisque le gisement des emballages ménagers mondial représente des millions de tonnes dans la partie majeure sont des bouteilles de plastiques à recycler.

Chapitre II : Le recyclage de PET.

II.7 Le recyclage chimique de PET

Cette méthode consiste à dépolymériser le PET afin de récupérer ses monomères qui sont principalement l'acide téréphtalique (TPA), le diméthyle téréphtalate (DMT) et le monoéthylène glycol (MEG). La méthode permet aussi d'obtenir des oligomères par une dépolymérisation partielle du polymère. Le recyclage chimique du PET peut se faire suivant plusieurs procédés : l'hydrolyse, la méthanolyse, ou la glycolyse[28,29,30,31,32,33].

En effet, la dépolymérisation du PET est possible grâce à la réversibilité de la transestérification dont l'équilibre est déplacé dans le sens de la dépolymérisation en excès de produit de la réaction.



Figure 12. Code de recyclage de PET.

II.8 Les procédés de recyclage chimique de PET

II.8.1 Procédé d'hydrolyse

La réaction du PET avec l'eau dans diverses conditions décompose les chaînes de polyester en acide téréphtalique et EG. La réaction d'hydrolyse est réalisée à l'aide d'un acide concentré tel que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide nitrique. Cependant, l'acide sulfurique concentré est le produit chimique le plus couramment utilisé dans le processus[34,35]. D'autre part, l'hydrolyse alcaline du PET a été réalisée à l'aide de solutions alcalines de NaOH ou de KOH à différentes concentrations [14, 29, 36]. Les produits ultérieurs obtenus au cours de la

Chapitre II : Le recyclage de PET.

réaction comprennent l'EG et le téréphtalate correspondant, en fonction de la solution alcaline neutre. L'hydrolyse du PET peut également être réalisée avec de l'eau ou de la vapeur en présence d'acétates de métaux alcalins [37,38]. Cependant, la faible pureté du TPA formé après la réaction est un inconvénient important de cette méthode.

II.8.2 Procédé de méthanolyse

La décomposition du PET par le méthanol est généralement effectuée dans un environnement à haute pression de 20-40 atm, à une température d'environ 180-280 °C, le PET et le méthanol subissent une réaction de solvolyse. Un sous-produit du processus de méthanolyse est le diméthyle téréphtalate (DMT) et l'éthylène glycol (EG) [39,40].

Les principaux catalyseurs utilisés pour la méthanolyse sont l'acétate de zinc, l'acétate de magnésium, l'acétate de cobalt et le dioxyde de plomb. Les produits de réaction formés au cours de la réaction de méthanolyse comprennent une large combinaison d'alcools, de glycols et de dérivés de phtalate[41]. Certaines études ont également étudié la méthanolyse des déchets de PET pour former des monomères en utilisant de l'isopropoxyde d'aluminium comme catalyseur et ont rapporté que l'utilisation d'un mélange de solvants toluène / méthanol (20% en volume de toluène) au lieu du méthanol entraînait une meilleure formation de monomères.

Le principal avantage du procédé de méthanolyse est que les produits chimiques utilisés dans la réaction sont peu coûteux et relativement moins nocifs pour l'environnement[42]. Cependant, un problème courant qui se pose est la nécessité d'utiliser des produits chimiques. La séparation de l'EG du DMT et des résidus de catalyseur empêche la méthanolyse d'être un processus entièrement viable.

Chapitre II : Le recyclage de PET.

II.8.3 Procédé de glycolyse

La glycolyse est le plus simple et le plus ancien de tous les processus de dégradation chimique du PET. Plusieurs entreprises et sociétés bien connues ont adopté la glycolyse comme méthode de recyclage du PET préférée. Par conséquent, il est considéré comme l'une des méthodes commerciales les plus importantes pour le recyclage chimique des déchets de PET [36,43].

Au cours de la glycolyse, le PET réagit avec différents glycols tels que l'EG et le diéthylène glycol (DEG). Ces réactions se produisent à des températures relativement élevées (180 à 240°C) et les chaînes polymères du PET sont décomposées en TPA, EG, espèces ; α,ω -dihydroxy (polyols).

Les matériaux α,ω -dihydroxylés sont ensuite utilisés pour produire divers polymères tels que les polyuréthanes, les polyesters, les époxydes et les esters vinyliques [44, 45].

II.8.4 Procédé d'aminolyse

L'aminolyse est une méthode de dissolution chimique du PET relativement peu explorée par rapport aux autres méthodes. Il existe peu de références sur la décomposition chimique des déchets de PET à l'aide de différentes amines telles que l'éthanol amine, la tri-éthanol amine, l'allylamine et les polyamines [46-48].

Il a été démontré que des produits chimiques tels que l'acide acétique, l'acétate de zinc, l'acétate de plomb et d'autres sels simples dépolymérisent le PET par aminolyse [47].

En ce qui concerne le procédé d'aminolyse, le rendement et la pureté du produit sont généralement élevés, et il est possible de synthétiser des produits utiles par de multiples réactions chimiques.

[Tapez le titre du document]

Chapitre III: Matériels et méthodes.

L'objectif de ce travail est la synthèse des nouveaux matériaux à partir de recyclage chimique de PET en réalisant les différents procédés de ce recyclage et leurs caractérisations.

A cet effet, ce chapitre traite la présentation des différents produits utilisés pour la réalisation de cette étude ainsi les différentes techniques de caractérisation.

III.1 Matières Utilisées

III.1.1 Produits

- PET.
- Eau distillée.
- Hydroxyde de potassium (KOH).
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- Ethanol, éthylène glycol, 2-propanol.
- Acide sulfurique H_2SO_4 (concentré, 2M, 1M, 0,5M).
- Eau glacée.
- Les solvants organiques.
- D-glucose.
- Formaldéhyde.

III.1.2 Matériels

- Verrerie de laboratoire (ballon Bicol, réfrigérant, cristalliseur, verres de montre, spatules, éprouvettes, béchers, tubes à essai, fioles jaugées, Büchner, pissette, fiole à vide, tige en verre).
- Support élévateur.
- Potence.

Chapitre III : Matériels et méthodes.

- Papier filtre.
- Papier Josèphe.
- Papier pH.
- Barreau magnétique.

III.1.3 Appareillage

- Spectroscopie infrarouge IR.
- Agitateur à plaque chauffante.
- Une balance Analytique OHAUS de précision $\pm 0,0001$ g.
- Une étuve type MEMMERT (maximum 500°C).
- Thermomètre.

III.2 La bouteille d'eau

Les bouteilles en plastique PET sont la ressource la plus exploitée pour le recyclage du PET. En effet, cette ressource est majeure, la collecte relativement simple et la pollution par d'autres polymères assez restreinte.

Une bouteille en plastique est composée :

- D'un bouchon, généralement en PolyPropylène (PP) ou PolyEthylène (PE).
- D'une étiquette, généralement en papier, PolyStyrène (PS) ou PE.
- D'adhésifs, utilisés pour coller les étiquettes.
- Du corps de la bouteille, généralement en PET ou en chlorure de polyvinyle (PVC) [27].

Le marché algérien apporte plusieurs marques de bouteilles d'eau (figure 13). Ils sont plus de 40 marques. Parmi eux, on trouve l'Ovitale, Ifri, Lala khedidja, Messäd, LEJDAR, Qniaa,

Chapitre III : Matériels et méthodes.

Arwa, GUEDILA, Saïda, Ayris, Nestlé, Sfid, Mouzaïa, Manbaâ El Ghezlane, Messerghine, MEDJANA et Mont Djurjura.



Figure 13. Les bouteilles d'eau.

III.3 Préparation de la bouteille en PET

La matière utilisée dans cette étude est la bouteille d'eau minérale qui est fabriquée à partir du PET. En effet ces bouteilles ont été sélectivement récoltés dans plusieurs points, puis soigneusement nettoyés avec de l'eau puis débarrasser du papier et des partie supérieures et inférieures de la bouteille ainsi que la partie contenant l'adhésif (la zone de marquage) et découpé en morceaux très fins .

Le tableau ci-dessous représente les caractéristiques des bouteilles choisis dans notre travail, ainsi les résultats de test de solubilité de PET (des morceaux fins des bouteilles) à froid dans des différents solvants organiques.

Tableau 4. Caractérisation des bouteilles choisies.

La marque de bouteille	La couleur	Solubilité de PET à froid			
		Ethanol	Ether	Acétone	Chloroforme
Ifri	Bleu	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
Messäd	Bleu	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
Ovitale	Incolore	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
MEDJANA	Incolore	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
Arwa	Bleu	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
GUEDILA	Bleu	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
Ayris	Bleu	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
Saïda	Bleu	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
Lala khedidja	Bleu	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
LEJDAR	Bleu	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
Qniaa	Bleu	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble
Messerghine	Bleu	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Non-soluble

III.4. Synthèse de produit

III.4.1 Protocole en général

Dans un ballon Bicol de 250 mL, on introduit une masse m_0 de PET découpé en morceaux très fins. On ajoute une masse m_1 de base et un volume v_1 de solvant puis on chauffe à une température bien déterminée. La température, du mélange sous agitation, est contrôlée à l'aide d'un thermomètre adapté sur le col latéral.

Chapitre III : Matériels et méthodes.

Dans un premier temps, on refroidit le ballon à l'air libre, puis on le place dans un bain d'eau glacée. Après, on filtre le contenu du ballon et on récupère le filtrat dans un bécher. Afin de se débarrasser du PET solide qui n'aurait pas réagi et qui serait encore présent dans le milieu. Ensuite, on pèse le contenu.

Afin de précipiter le produit, on acidifie lentement le milieu à $\text{pH} = 2,5$ avec la solution de H_2SO_4 . Le filtrat récupéré est pesé après une nuit de séchage dans l'étuve.

Cette manipulation est réalisée en utilisant le matériel et les produits suivants:

- Des bouteilles de différentes marques.
- Des bases diverses (KOH et NaOH).
- Des différents solvants (éthylène glycol, diéthylène glycol, 2-propanol, un mélange d'éthanol avec l'eau distillée et un mélange de 2-propanol avec l'eau distillée).
- Des différentes concentrations de la solution de H_2SO_4 (concentré, 2M, 1M, 0,5M).

III.4.2 Les protocoles employés

Dans notre étude, on a essayé d'appliquer les différents procédés de recyclage chimique des bouteilles d'eau fabriquées en PET. Le schéma suivant représente ces procédés avec les solvants utilisés pour chacun.

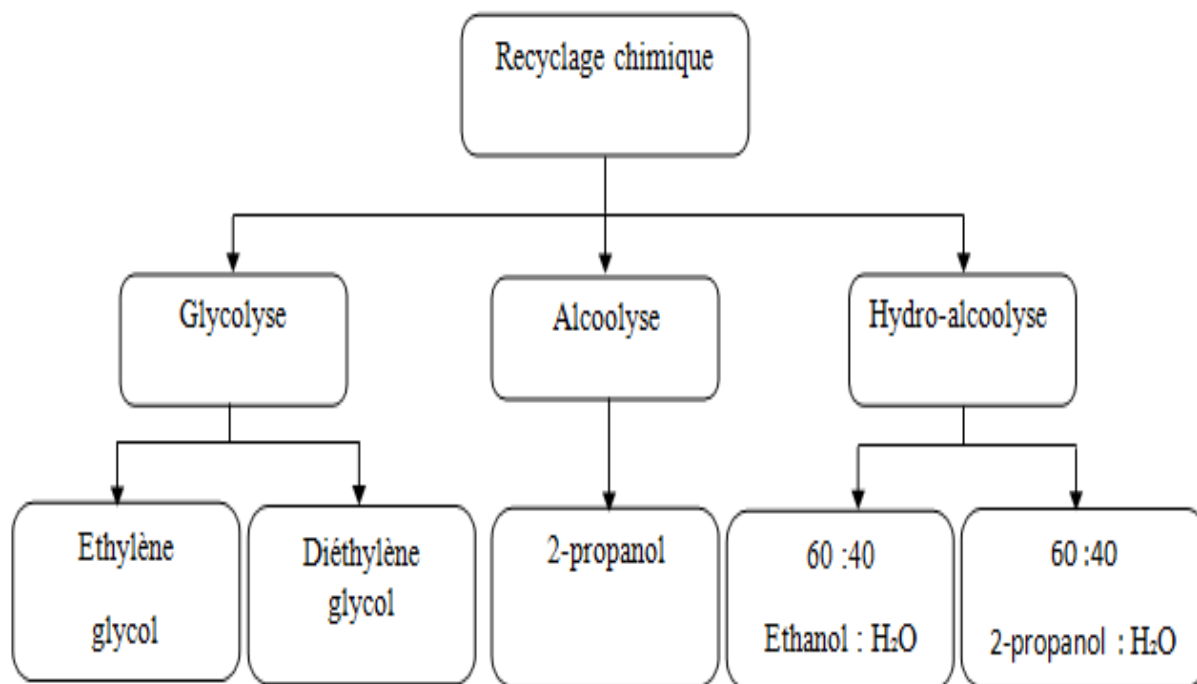


Figure 14. Schéma descriptive des protocoles.

Les différents protocoles employés sont détaillés dans le tableau suivant:

Tableau 5. Protocoles expérimentales.

	Glycolyse		Alcoolyse	Hydro-alcoolyse	
KOH	1,5g de PET + 40 mL d'éthylène glycol + 2g de KOH à 180°C pendant 30 min.	1,5g de PET + 40 mL de diéthylène glycol+ 2g de KOH à 130°C pendant 30 min.	1,5g de PET + 40 mL de 2-propanol + 2g de KOH à 80°C pendant 30 min.	2g de PET+ 60 : 40 éthanol : H ₂ O + 5g de KOH à 80°C pendant 20 min.	2g PET+ 60 : 40 2-propanol : H ₂ O + 5g de KOH à 80°C pendant 20 min.

Chapitre III : Matériels et méthodes.

NaOH	1,5g de PET	1,5g de PET	1,5g de PET	2g de PET +	2g de PET+
	+ 40 mL	+ 40 mL de	+ 40 mL de	60 :40	60 : 40
	d'éthylène	diéthylène	2-propanol	éthanol : H ₂ O	2-propanol :
	glycol + 2g	glycol + 2g	+ 2g de	+ 5g de	H ₂ O + 5g de
	de NaOH à	de NaOH à	NaOH à	NaOH à	NaOH à
	180°C	130°C	80°C pendant	80°C pendant	80°C pendant
pendant 30	pendant 30	30 min.	20 min.	20 min.	
min.	min.				

Les résultats montrent que 90% de PET n'a pas réagit. Le rendement plus élevé est obtenu en utilisant l'hydro-alcoololyse avec un mélange de rapport (60 :40) 2-propanol : H₂O et du KOH.

On a adopté ce protocole pour la suite de notre étude en utilisant la bouteille d'eau de marque (Ovitale) qui est incolore.

Le protocole éveille d'introduire, dans un ballon Bicol de 250 mL, 2g de PET découpé en morceaux très fins, 5g de KOH et un mélange de 60 : 40 (2-propanol : H₂O). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 20 min. La température, du mélange sous agitation, est contrôlée à l'aide d'un thermomètre adapté sur le col latéral (figure 15).



Figure 15. Montage de la réaction.

Dans un premier temps, on refroidit le ballon à l'air libre, puis on le place dans un bain d'eau glacée. Après on filtre le contenu du ballon et on récupère le filtrat dans un bécher (figure 16). Ensuite, on pèse le PET qui n'est pas réagit (figure 17).



Figure 16. Récupération de filtrat.



Figure 17. Le PET qui n'aurait pas réagit.

Afin de précipiter le produit on acidifie lentement le milieu à $\text{pH} = 2,5$ avec la solution de H_2SO_4 (figure 18). On filtre la solution (figure 19) et on récupère le produit puis on le sèche dans l'étuve. Après, on pèse le solide obtenu (produit A).



Figure 18. Précipitation de produit.



Figure 19. Filtration de produit.

Chapitre III : Matériels et méthodes.

L'acidification fait par des différentes concentrations de la solution de H_2SO_4 (concentré, 2M, 1M et 0,5M).

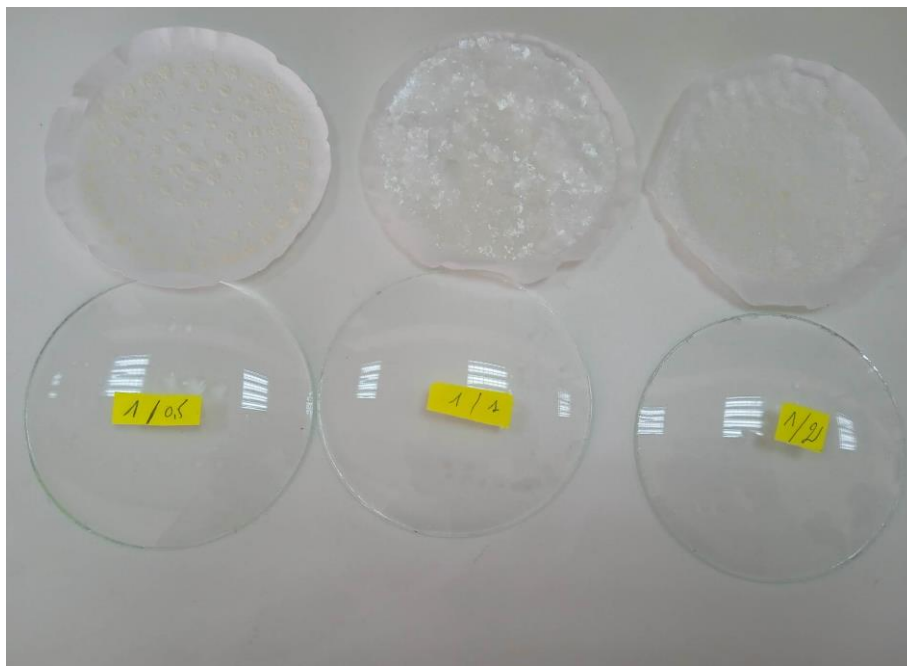


Figure 20. Produits récupérés.

III.4.3 Test de solubilité

Dans cette partie, on essaie de déterminer les solvants et les non-solvants du produit récupéré afin de le purifier. Pour cela on verse une petite quantité de produit dans un tube à essai puis on ajoute le solvant organique (figure 21).



Figure 21. Test de solubilité.

Les résultats obtenus de ce test sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6. Résultats de test de solubilité.

Solution	Eau distillée	Méthanol	Acétone	Ether
Soluble ou non-soluble	Non-soluble	Non-soluble	Soluble	Non-soluble

III.4.4 Purification de produit

Afin de purifier notre produit (produit A), on lui ajoute, dans un bécher, de l'acétone. Le mélange est mixé à l'aide d'une tige en verre. On additionne le non-solvant approprié (eau distillée) à la solution une fois le produit est solubilisé. Notre précipité purifié est récupéré et pesé après séchage (produit B) (figure 22).

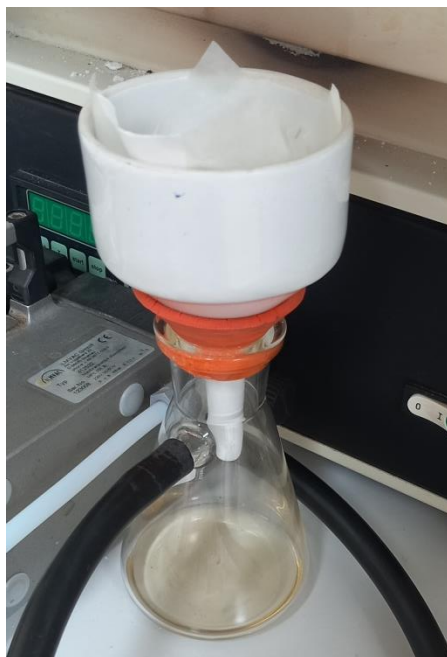


Figure 22. Filtration de produit.

III.5 Caractérisation de produit

III.5.1 Spectroscopie infrarouge

L'appareille utilisée est de marque SHIMADZU IR Prestige-21 de type VIEW IR (figure 23).

La spectroscopie IR est une technique indispensable aux scientifiques pour analyser, identifier et caractériser les espèces chimiques. Elle permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires.

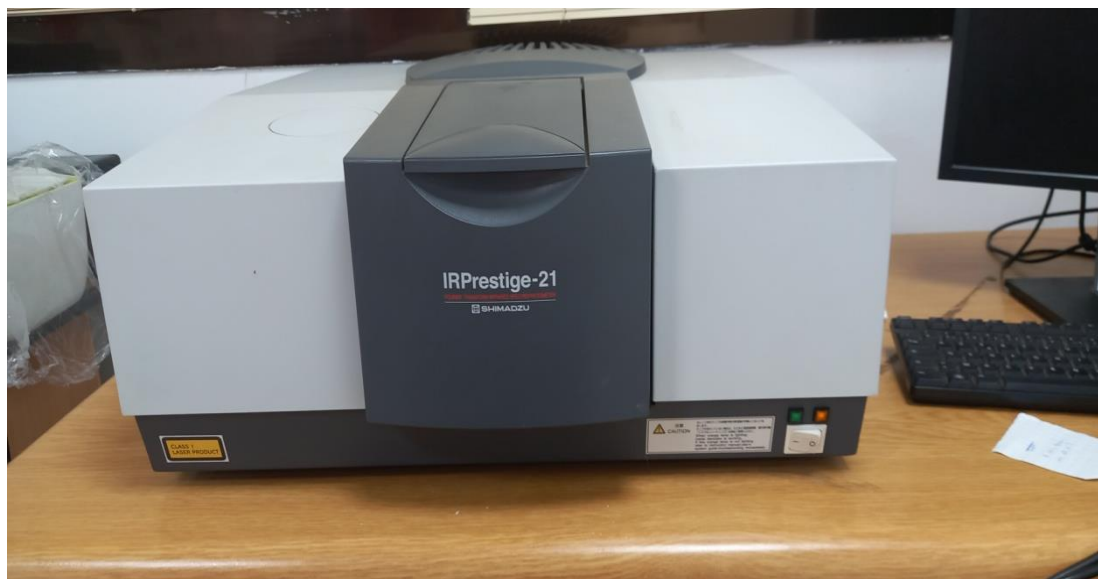


Figure 23. Spectroscopie infrarouge IR.

III.5.2 Principes de la spectroscopie infra- rouge

Le principe de la spectroscopie IR repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600 cm^{-1}).

Le résultat est un spectre qui donne une " empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques[49].

III.5.3 Préparation d'un échantillon IR

Pour la préparation, notre échantillon solide (produit B), sera broyé dans un mortier avec un pilon en présence du Bromure de potassium KBr (qui est transparent jusqu'à 400 cm^{-1}) puis comprimé sous pression réduite pour former une fin pastille.

III.6 Synthèse d'un matériau

III.6.1 Mode opératoire 1

Dans un ballon Bicol, on introduit 0,25g de produit B, 6 mL de formaldéhyde et un mélange constitué de 2,75 mL d'acide sulfurique et 13,7 mL d'eau distillée. Puis on chauffe à 75°C pendant 4H. La température, du mélange sous agitation, est contrôlée à l'aide d'un thermomètre adapté sur le col latéral.

Après refroidissement du ballon à l'air libre, on le place dans un bain d'eau glacée et on récupère notre produit.

III.6.2 Mode opératoire 2

Dans un ballon Bicol, on introduit 0,25g de produit B, 4,9g D-glucose et un mélange de 2,75 mL d'acide sulfurique et 13,7 mL d'eau distillée. On chauffe à 75°C pendant 4H. La température, du mélange sous agitation, est contrôlée à l'aide d'un thermomètre adapté sur le col latéral (figure 24).

Après refroidissement du ballon à l'air libre, on le place dans un bain d'eau glacée et on récupère notre produit.



Figure 24. Montage à reflux.

[Tapez le titre du document]

Chapitre IV: Résultats et discussion.

Le chapitre traite les résultats obtenus lors de la récupération du monomère et sa caractérisation ainsi que les résultats de la synthèse des nouveaux produits (polymères) à partir de monomère récupéré.

IV.1 . Récupération de monomère




IV.1.1 Rendement de la réaction

La réalisation des protocoles de recyclage chimique de PET par les différents procédés (glycolyse, alcoolysé et hydro-alcoolysé), a donné les résultats regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 7. Résultats de manipulation.

Le procédé		Glycolyse		Alcoolysé	Hydro-alcoolysé	
Solvant		Ethylène glycol	Diéthylène glycol	2-propanol	60 :40 éthanol : H ₂ O	60 :40 2-propanol : H ₂ O
Pourcentage de PET qui a réagit.	KOH	10%	10%	10%	10%	10%
	NaOH	10%	10%	10%	10%	10%

Chapitre IV : Résultats et discussion.

Les remarques		Problème de filtration 	Pas de produit	Pas de produit	Une petite quantité de produit. 	Une quantité de produit. 
Le rendement de produit récupéré	KOH	/	Pas de rendement 0%	Pas de rendement 0%	Rendement moyenne 70%	Rendement plus élevé 78%
	NaOH	/	Pas de rendement 0%	Pas de rendement 0%	Rendement moyenne 62%	Rendement moyennement élevé 73%

Remarque

- ✓ La réaction de 10% des morceaux des bouteilles montre que les bouteilles d'eau ne sont pas fabriquées en PET à 100%.
- ✓ Les morceaux des bouteilles qui n'ont pas réagi perdent sa brillance, sa transparence et sa forme comme les figures 25 et 26 le montre.



Figure 25. Les morceaux des bouteilles avant la réaction.



Figure 26. Les morceaux des bouteilles après la réaction.

IV.1.2 Résultats de caractérisation IR

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'analyse IR peut être un moyen supplémentaire pour caractériser nos échantillons acidifiés par des différentes concentrations de H_2SO_4 .

Le produit récupéré est soumis à des investigations afin de déterminer sa structure. Les analyses de nos échantillons par IRTF ont donné les résultats représentés par la figure 28.

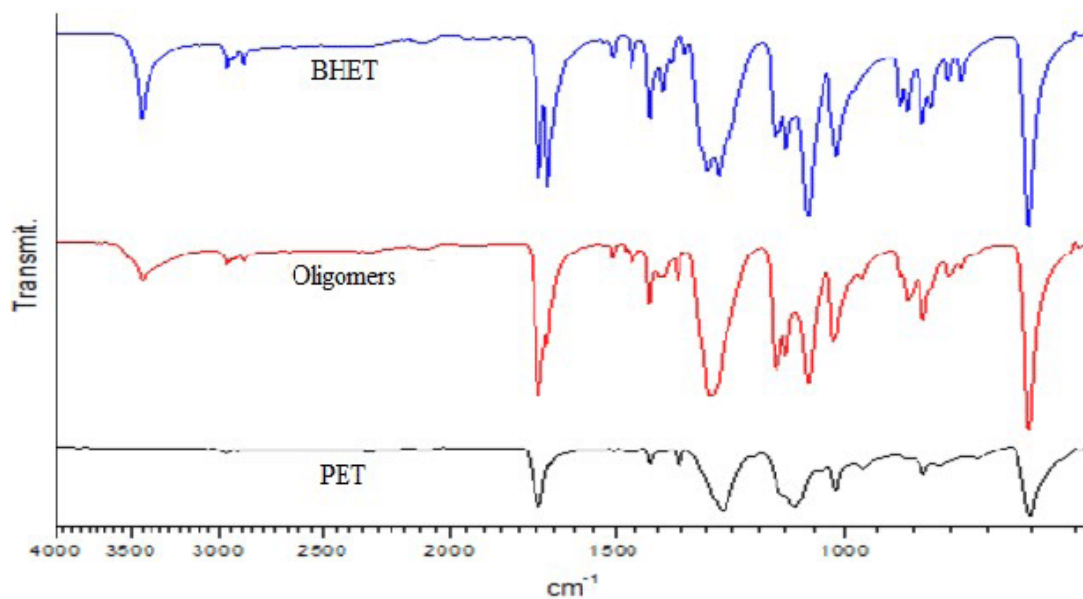


Figure 27. Spectre théorique de PET.

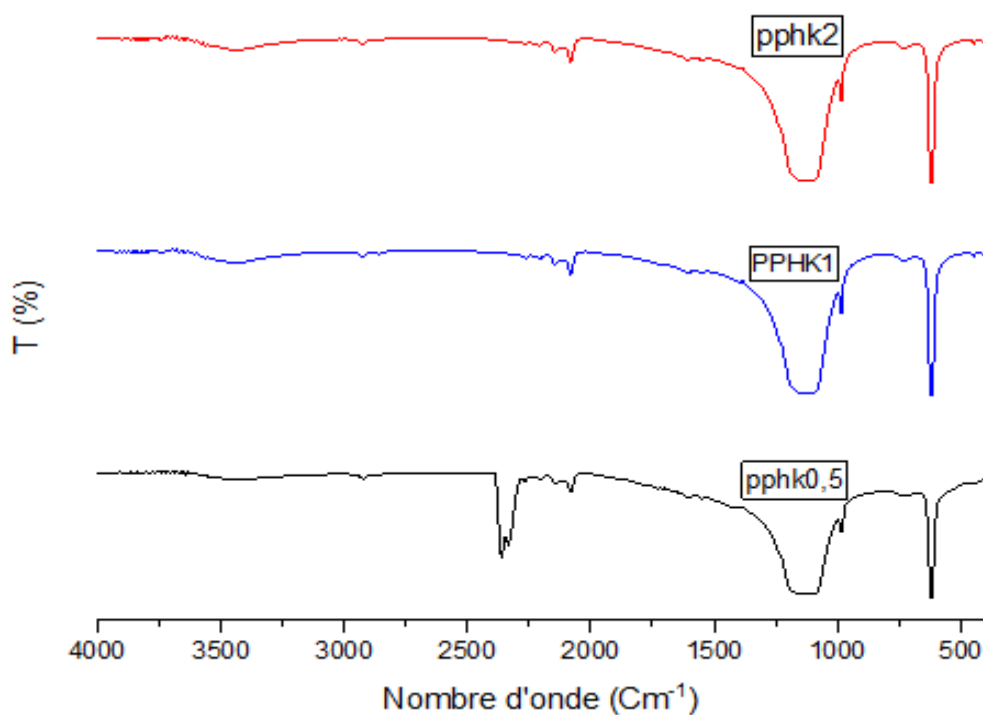


Figure 28. Résultats de caractérisation IR de produit.

En comparant nos spectres (figure 28) avec ceux de références, on constate que le spectre du produit traité par l'acide plus dilué est plus net.

Chapitre IV : Résultats et discussion.

Pour mieux éproucher nos résultats, on a fait agrandissement de chaque partie du spectre à part (figure 29, 30, 31 et 32).

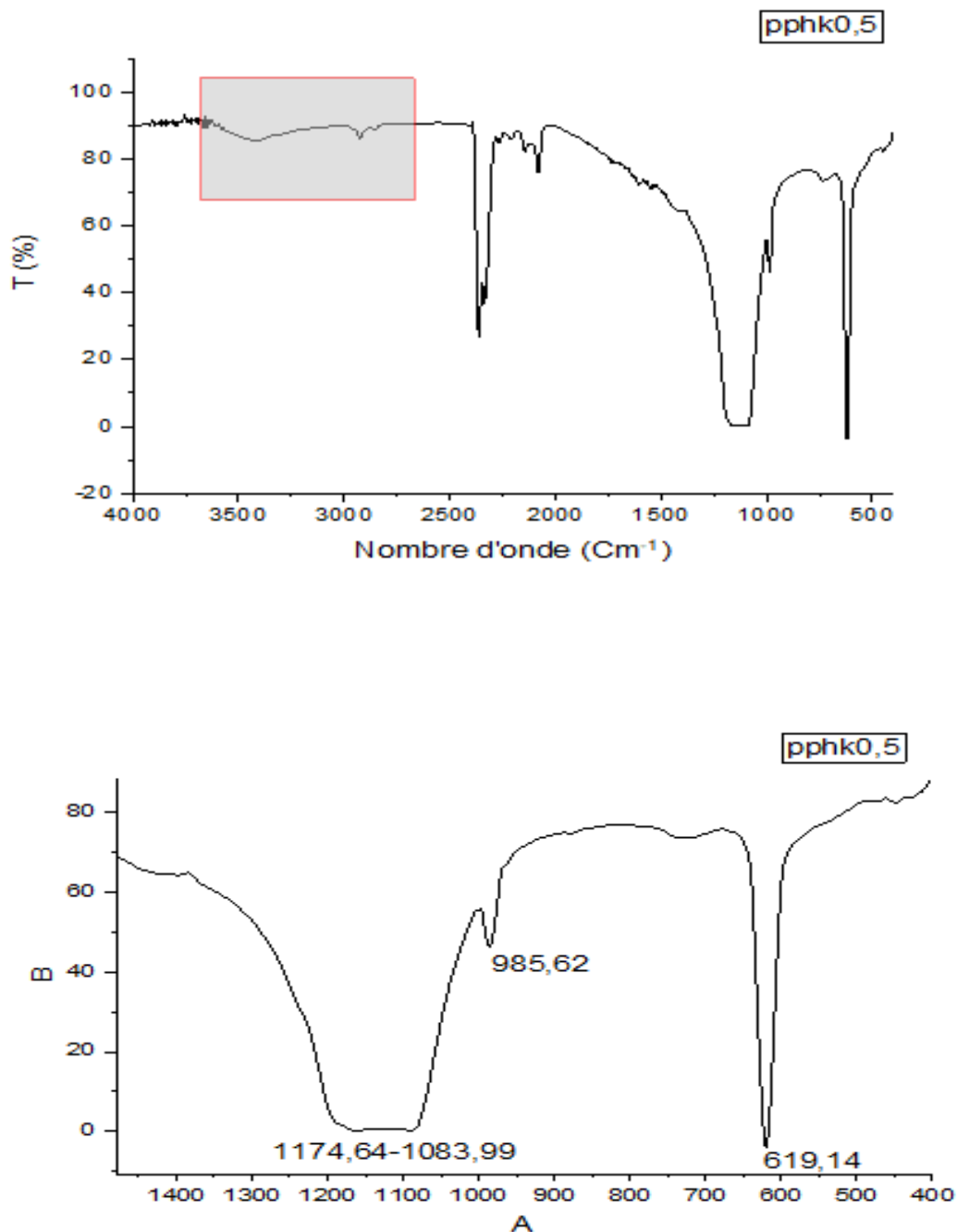


Figure 29. Premier partie de spectre IR de produit.

Chapitre IV : Résultats et discussion.

D'après le spectre 29, on remarque l'apparition d'une bande large de (1083.99 à 1174.64 cm^{-1}) avec une élévation forte qui indique la présence d'une liaison C-O d'acide carboxylique.

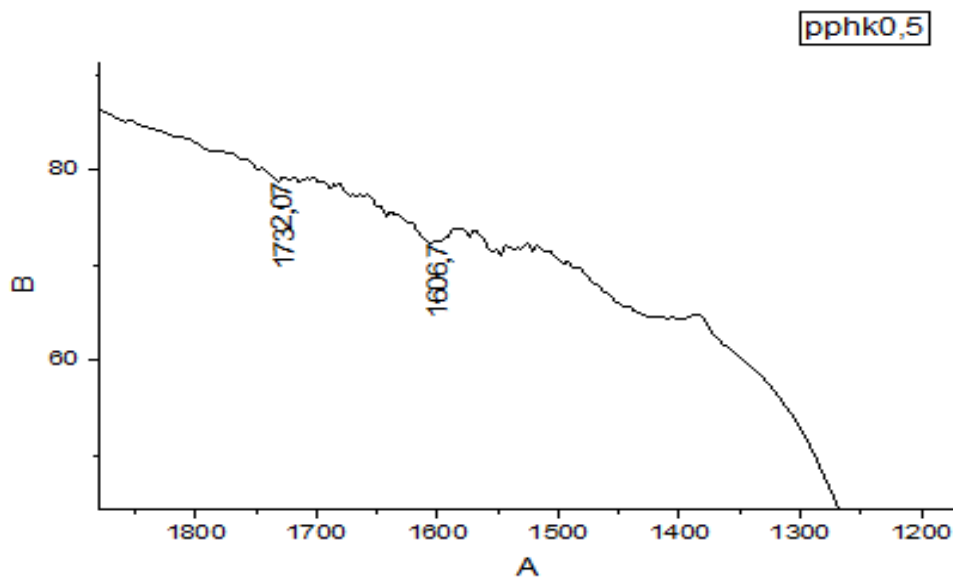


Figure 30. Deuxième partie de spectre IR de produit.

Le spectre ci-dessus indique une bande à 1732,07 cm^{-1} , ce qui implique la présence de la fonction C=O de l'ester ainsi que la bande C=C en 1642.11 cm^{-1} .

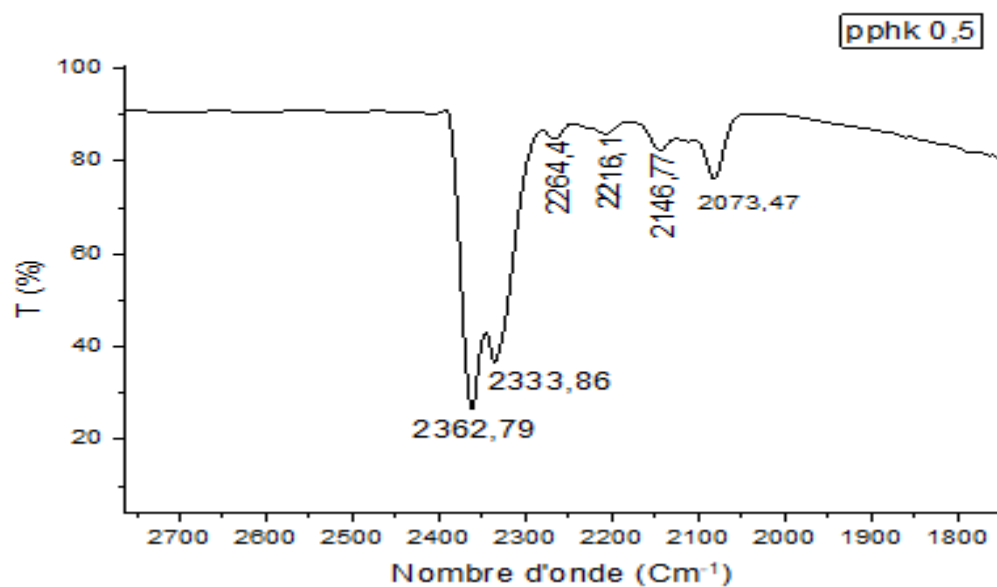


Figure 31. Troisième partie de spectre IR de produit.

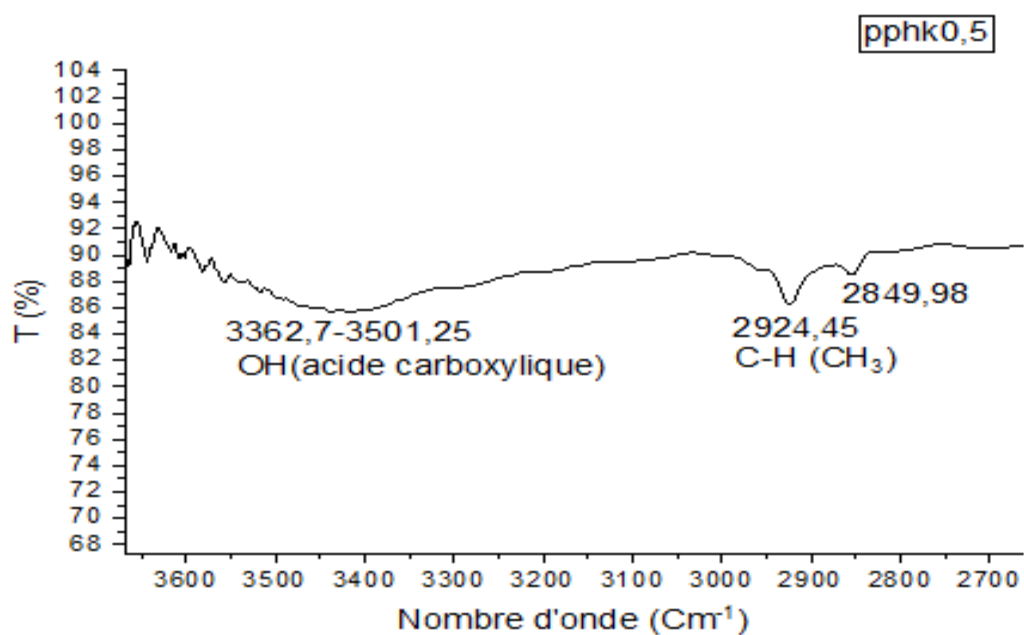


Figure 32. Quatrième partie de spectre IR de produit.

Chapitre IV : Résultats et discussion.

D'après les résultats de spectre IR du produit, représenté par la figure ci-dessus, on remarque l'apparition des bandes 2849.986 cm^{-1} et 2924.45 cm^{-1} de C-H saturée de (CH_3) . Ainsi que la bande caractéristique (3362,7-3501,25) de la fonction OH d'acide carboxylique.

IV.2 . Résultats de la synthèse d'un polymère

La synthèse d'un nouveau polymère a été effectuée par deux modes opératoires différentes.

Les résultats de cette synthèse sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 8. Résultats de synthèse de polymère.

Le mode opératoire	Les résultats
Mode opératoire 1	Une faible quantité de produit (en suspension)
Mode opératoire 2	Une faible quantité de produit (en suspension)

Les deux protocoles suivis pour la synthèse d'un nouveau polymère donnent une petite quantité de produit qui est en suspension des solvants, ce qui rend sa séparation impossible. Cela est due à la petite masse de produit B utilisée lors de la synthèse.

[Tapez le titre du document]

Conclusion générale

En conclusion, face à la crise de la pollution plastique, le recyclage se présente comme une solution cruciale. En réduisant les déchets plastiques, en préservant les ressources naturelles, en favorisant l'économie circulaire et en sensibilisant le public, le recyclage contribue à la préservation de notre environnement pour les générations présentes et futures. Il est donc primordial de renforcer les infrastructures de recyclage, d'encourager l'éducation et la sensibilisation du public, et de mettre en place des politiques et des réglementations favorables au recyclage et à la réduction de l'utilisation des plastiques.

Le but de cette étude est le recyclage chimique des bouteilles d'eau qui sont la ressource la plus exploitée pour le recyclage du PET.

Ce travail a été réalisé en deux étapes, la première étape concernant la récupération de monomère en appliquant des procédés de recyclage chimique variée sur les bouteilles d'eau fabriquées en PET. La deuxième étape consiste à synthétiser un nouveau polymère à partir de monomère récupéré.

Les résultats obtenus ont montrés que le recyclage par le procédé d'hydro-alcoolyse avec le KOH est le meilleur protocole pour la récupération de monomère parce qu'il a donné un rendement élevée par rapport aux autres procédés.

L'étude de la synthèse des nouveaux polymères à partir de monomère récupéré a donné des quantités insuffisantes. La raison de la faible quantité du produit final réside dans le produit de départ.

Après des analyses, nous avons découvert que les bouteilles contrefaites ne sont pas en polyéthylène pur, mais contiennent seulement 10% de polyéthylène et 90% d'autres substances ajoutées. Cela les rend non conformes aux normes internationales. Si nous

examinons la manière dont elles sont transportées dans des conditions météorologiques défavorables, leur distribution aux consommateurs et même les conditions de stockage, nous constatons que l'eau contenue dans ces bouteilles est non conformes aux normes internationales. L'eau de ces bouteilles est transportée et stockée dans des conditions inappropriées, ce qui le rend dangereux pour la santé et menace la vie des gens. Des travaux de recherche récente [50] ont affirmé la présence de microplastiques d'origine inconnue dans le corps humain. Les hypothèses suggèrent fortement que leur source provient de bouteilles en plastique abandonnées sur les plages.

Référence bibliographique

- [1]- <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/plastic-pollution>. (Consulté le : 09 / 03 / 2023).
- [2]- Nait-Ali, K. L. (2008). Le PET recyclé en emballages alimentaires: approche expérimentale et modélisation (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [3]- Sperling, L. H. (2006). Glass rubber transition behavior. *Introduction to physical polymer science*, 4, 349-425.
- [4]- Salsabyl L. (2022). Techniques De Recyclage Des Plastiques Au Niveau Industriel (Doctoral dissertation, faculté des sciences et de la technologie univ bba).
- [5]- Sénat. « Le plastique.» [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.senat.fr> >. (Consulté le : 20 / 09 / 2005).
- [6]- Warren L. M., & Burns R. (1988). Processors make a go of mixed-waste recycling. *Plast. Technol.*, 34(6), 41-42.
- [7]- Neale CW, Hilyard NC, Barber P (1983) *ConservRecyc* 6:91.
- [8]- Ragaert K., Delva L., & Van Geem K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste management*, 69, 24-58.
- [9]- Carrega M. (2009). Aide-mémoire-Matières plastiques-2ème édition. Dunod.
- [10]- Plastics Europe. (2019). *Plastics – the Facts 2019*. En ligne, <https://www.plasticseurope.org/fr/resources/publications/1804-plastics-facts-2019>, consulté le 10 juin 2020.

[11]-<https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/innovation-et-industrie/nos-expertises/climat-et-environnement/recyclage-des-plastiques>. (Consulté le : 11 / 07 / 2020).

[12]- Amcore PET packaging.« Technologies dans le monde de l'environnement.» [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.industrie.gouv.fr> > (Consulté le : 20 / 09 / 2005).

[13]- Ademe. « Recyclage chimique des matières plastiques. » [en ligne]. Disponible sur : . (Consulté le : 20 / 11 / 2005).

[14]- Sinha V., Patel M. R., & Patel, J. V. (2010). PET waste management by chemical recycling: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(1), 8-25.

[15]- American plastics council, "Resin Identification Codes - Plastic Recycling Codes" American plastics council, "Resin Identification Codes - Plastic Recycling Codes".

[16]- Bouziane A, L'Algérie veut recycler 40% de ses déchets en 2016, Agence nationale des déchets, 2014.

[17]- Gantillon B. et Spitz R.; Mckenna, T.F *Macromol. Mater. Eng*, 289-88, (2004).

[18]- Gupta V. B., & Bashir Z. (2002). PET fibers, films, and bottles: sections 1–4.13. *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*, 317-361.

[19]- Petcore. «PET container recycling Europe.» [en ligne]. Disponible sur : < http://www.petcore.org/language/fr/kids_intro_01.htm/#top >. (Consulté le: 20 / 09 / 2005).

[20]- [Http://www.psrc.usm.edu/french/pet.htm](http://www.psrc.usm.edu/french/pet.htm).

[21]- Goodflow. « Polyéthylène téréphtalate (polyester, PET, PETP) information sur matériaux.» [en ligne]. Disponible sur : . (Consulté le : 05 / 12 / 2005).

- [22]- Iroh, J. O. (1999). Polymer Data Handbook. Mark JE, editor.
- [23]- Li, G., Yang, S. L., Jiang, J. M., & Wu, C. X. (2005). Crystallization characteristics of weakly branched poly (ethylene terephthalate). *Polymer*, 46(24), 11142-11148.
- [24]- Holland, B. J., & Hay, J. N. (2002). The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 43(6), 1835-1847.
- [25]- Marco Y., Chevalier L., & Chaouche M. (2002). WAXD study of induced crystallization and orientation in poly (ethylene terephthalate) during biaxial elongation. *Polymer*, 43(24), 6569-6574.
- [26]- Launay A., Thominet F., & Verdu J. (1999). Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study. *Polymer degradation and stability*, 63(3), 385-389.
- [27]- Swoboda B. (2007). Amélioration du comportement au feu de polyéthylène téréphtalate et d'alliages polyéthylène téréphtalate/polycarbonate recyclés (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [28]- Farahat M. S., Abdel-Azim A. A. A., & Abdel-Raouf M. E. (2000). Modified unsaturated polyester resins synthesized from poly (ethylene terephthalate) waste, 1. Synthesis and curing characteristics. *Macromolecular Materials and Engineering*, 283(1), 1-6.
- [29]- Paszun D. et al., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 36, p. 1373-80, (1997).
- [30]- Kao C. et al., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 70, p. 1939, (1998).

- [31]- Chen C. H., Chen C. Y., Lo, Y. W., Mao C. F., & Liao W. T. (2001). Studies of glycolysis of poly (ethylene terephthalate) recycled from post consumer soft-drink bottles. II. Factorial experimental design. *Journal of applied polymer science*, 80(7), 956-962.
- [32]- Kosmidis V. A., Achilias D. S., & Karayannidis G. P. (2001). Poly (ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid. Kinetics of a phase transfer catalyzed alkaline hydrolysis. *Macromolecular Materials and Engineering*, 286(10), 640-647.
- [33]- Goje A. S., & Mishra S. (2003). Chemical kinetics, simulation, and thermodynamics of glycolytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) waste with catalyst optimization for recycling of value added monomeric products. *Macromolecular materials and engineering*, 288(4), 326-336.
- [34]- Pusztaszeri S.F., 1982. U.S. Patent 4 355 175.
- [35]- Brown, G.E. Jr., O'Brien, R.C., 1976. U.S. Patent 3 952 053.
- [36]- J. Scheirs *Recycling of PET, Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*. Wiley Series in Polymer Science, Wiley, Chichester, UK, 1998.
- [37]- Mandoki J.W., 1986. U.S. Patent 4 605 762.
- [38]- Royall, D. J., & Harvie, J. L. (1993). No. 9210084A.
- [39]- Lotz R., Wick, G., and Neuhaus, C., 1967. U.S. Patent 3 321 510.
- [40]- Genta M., Iwaya T., Sasaki, M., Goto M., & Hirose, T. (2005). Depolymerization mechanism of poly (ethylene terephthalate) in supercritical methanol. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(11), 3894-3900.
- [41]- Cornell D. (1993, September). Depolymerization of PET for food packaging. In *Proc. Conf. Recycling RETEC, Society Plastic Engineers*.

[42]- Shukla S. R., Harad A. M., & Jawale L. S. (2008). Recycling of waste PET into useful textile auxiliaries. *Waste Management*, 28(1), 51-56.

[43]- Simonaitis T., Barkauskas R., & Jankauskaitė V. (2005). Adhesive composition with poly (ethylene terephthalate) waste. In *Proceedings of Conference "4th Central European Conference, Plastics Recycling Science-Industry* (pp. 1-3).

[44]- Abdelaal M. Y., Sobahi T. R., & Makki M. S. I. (2011). Chemical transformation of pet waste through glycolysis. *Construction and Building Materials*, 25(8), 3267-3271.

[45]- Szychaj T. (2002). *Handbook of thermoplastic polyesters: Homopolymers, copolymers, blends, and composites*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1252-1290.

[46]- Paszun D., & Szychaj T. (1997). Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate). *Industrial & engineering chemistry research*, 36(4), 1373-1383.

[47]- Shukla S. R., & Harad A. M. (2006). Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. *Polymer degradation and stability*, 91(8), 1850-1854.

[48]- Padhan R. K., Gupta A. A., Badoni R. P., & Bhatnagar A. K. (2013).

Poly (ethylene terephthalate) waste derived chemicals as an antistripping additive for bitumen—An environment friendly approach for disposal of environmentally hazardous material. *Polymer degradation and stability*, 98(12), 2592-2601.

[49]- <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html#:~:text=Le%20principe%20de%20la%20spectroscopie,cette%20absorption%20en%20vibration%20mol%C3%A9culaire>. (Consulté le : 12 / 04 / 2023).

[50]- Leslie H. A., Van Velzen M.J., Brandsma S. H., Vethaak A. D., Garcia-Vallejo J. J., & Lamoree M. H. (2022). Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment international*,163, 107199.